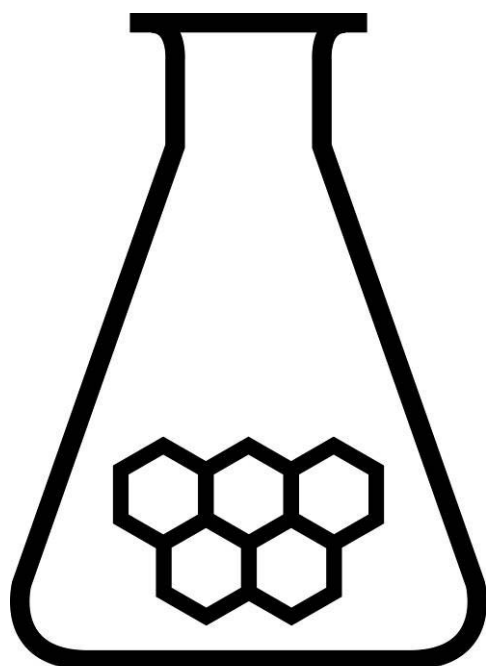


NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

OPGAVEN VOORRONDE 2

(de week van)
woensdag 12 april 2006



SCHEIKUNDE OLYMPIADE



- Deze voorronde bestaat uit 27 deelvragen verdeeld over 5 opgaven
- Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam
- De maximumscore voor dit werk bedraagt 100 punten
- De voorronde duurt maximaal 2 klokuren
- Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5^e druk (of 4^e druk)
- Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert



Insecticide

totaal 18 punten

Een bepaald insectenbestrijdingsmiddel bevat als werkzame stof de stof gammexaan, een gechloroerde koolwaterstof. Om de molecuulformule en de structuurformule van gammexaan te bepalen gaat men als volgt te werk.

Eerst plaatst men een erlenmeyer met gammexaan in het donker en voegt dan een kleine hoeveelheid broom toe. Men gaat na of het bruin gekleurde mengsel ontkleurt. Ook na langere tijd blijkt geen merkbare ontkleuring op te treden.

- 3p 1 Welke conclusie over de structuurformule van gammexaan valt hieruit te trekken? Geef een verklaring voor je antwoord.

Vervolgens bepaalt men hoeveel chlooratomen per molecuul gammexaan zijn gebonden.

Men verwarmt hiertoe 145 mg gammexaan met overmaat natrium. Hierbij worden, onder vorming van natriumchloride, alle chlooratomen uit de moleculen gammexaan verwijderd. Na afloop van de reactie wordt het gevormde natriumchloride afgescheiden en opgelost in water. Bij de aldus verkregen oplossing voegt men overmaat zilvernitraatoplossing. Er ontstaat een neerslag met een massa van 430 mg.

Uit bovenstaande gegevens en het gegeven dat de molecuulmassa van gammexaan 291 u bedraagt, is te berekenen dat in één molecuul gammexaan zes chlooratomen zijn gebonden.

- 4p 2 Geef deze berekening.

Uit het aantal chlooratomen per molecuul gammexaan en de molecuulmassa is af te leiden dat in één molecuul gammexaan maximaal zes koolstofatomen zijn gebonden.

- 3p 3 Geef deze afleiding.

Mede op grond van bovenstaande onderzoeken komt men tot de conclusie dat een molecuul gammexaan ($C_6H_6Cl_6$) een ring van zes koolstofatomen heeft.

Als per molecuul gammexaan één waterstofatoom wordt vervangen door een chlooratoom, blijkt dat slechts één soort moleculen $C_6H_5Cl_7$ wordt gevormd.

- 8p 4 Teken twee stereoisomeren van $C_6H_6Cl_6$ die in overeenstemming zijn met de bovenstaande gegevens.



Puzzel met zure bijmaak

totaal 19 punten

Vier verschillende alcoholen **A**, **B**, **C** en **D** hebben molecuulformule $C_4H_{10}O$.

A kan worden weergegeven met de formule $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Oxidatie met kaliumdichromaat, $K_2Cr_2O_7$, in een zure oplossing van **A** verloopt in twee stappen: eerst wordt aldehyd **E** gevormd en bij verdere oxidatie ontstaat carbonzuur **F**.

- 6p 5 Geef de volledige oxidatie van **A** tot **F** in één halfreactievergelijking weer; gebruik hierbij molecuulformules. Geef ook de vergelijking van de halfreactie van het dichromaat in zuur milieu en de totale reactievergelijking voor de omzetting van **A** tot **F** door dichromaat in zuur milieu. Er wordt onder meer chroom(III) gevormd.

Oxidatie van **B** verloopt ook in twee stappen: eerst ontstaat aldehyd **G** en daarna carbonzuur **H**.

- 4p 6 Geef structuurformules van **B**, **G** en **H**.

Bij analyse met ^{13}C -NMR, levert één van de stoffen **A** en **B** drie signalen, de andere vier.

- 3p 7 Leg uit welke van de stoffen **A** en **B** in het ^{13}C -NMR drie signalen heeft.

Bij de oxidatie met dichromaat in een zure oplossing van **C** ontstaat een keton **I**. **D** reageert niet met een oxidator.

- 3p 8 Geef de structuurformules van **C**, **D** en **I**.

- 3p 9 Welke van de alcoholen **A**, **B**, **C** en **D** kan/kunnen optische activiteit vertonen? Geef een verklaring voor je antwoord.



Puzzel met zoete bijmaak

totaal 18 punten

Als men een niet-vluchtige stof oplost in een oplosmiddel, heeft de verkregen oplossing een lager vriespunt dan het zuivere oplosmiddel. Men noemt dit verschijnsel vriespuntdaling (vpd). In een zeker oplosmiddel is de vpd alleen afhankelijk van het totaal aantal opgeloste deeltjes. De vpd veroorzaakt door 1 mol opgeloste deeltjes in een kg oplosmiddel noemt men de molaire vpd. De molaire vpd van het oplosmiddel water is 1,86 K.

Met behulp van vriespuntdaling kan men molecuulmassa's van stoffen bepalen.

Van een bepaalde stof **A** heeft men een oplossing in water gemaakt van 12,5 massaprocent **A**. De verkregen oplossing geleidt geen stroom. Met behulp van het vriespunt van de oplossing heeft men berekend dat de molecuulmassa van stof **A** 180 u is.

4p 10 \square Bereken welk vriespunt, in $^{\circ}\text{C}$, men van de oplossing heeft gemeten.

0,8640 g van verbinding **A** wordt volledig verbrand in zuurstof. Hierbij ontstaan slechts twee verbrandingsproducten. De hete damp wordt door geconcentreerd zwavelzuur geleid en vervolgens door een buis, gevuld met natriumhydroxide. De massa van zwavelzuur neemt toe met 0,5184 g en die van natriumhydroxide met 1,2672 g.

8p 11 \square Leid de molecuulformule van verbinding **A** af.

Een oplossing van **A** in water is pH-neutraal. **A** komt in de natuur voor. Het onvertakte molecuul kan ook in (verschillende) cyclische vormen voorkomen. Het heeft in zijn niet-cyclische vorm drie asymmetrische centra (stereocentra).

2p 12 \square Leg uit tot welke groep van natuurlijke stoffen **A** behoort.

4p 13 \square Leid met behulp van in deze opgave verstrekte gegevens een mogelijke (niet-cyclische) structuurformule van verbinding **A** af.

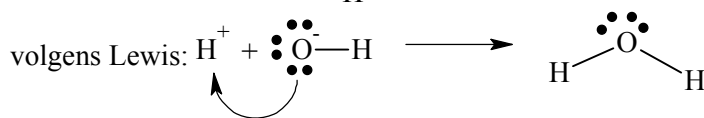
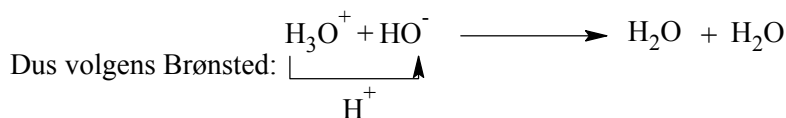


Zacht bij zacht, hard bij hard

totaal 14 punten

Naast de zuur-basetheorie van Brønsted kent men ook de zuur-basetheorie van Lewis. Zuren en basen zijn in deze theorieën als volgt gedefinieerd:

	Brønsted	Lewis
zuur	protondonor	elektronenpaaracceptor
base	protonacceptor	elektronenpaardonor



4p 14 \square Geef de vergelijking van de reactie van zoutzuur met ammoniak volgens Brønsted en volgens Lewis. Noteer je antwoord als volgt:

Volgens Brønsted: ...

Volgens Lewis: ...

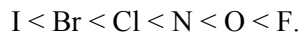
Behalve H^+ kunnen volgens Lewis ook andere positieve ionen (enkelvoudig of samengesteld) en verbindingen optreden als zuren, bv. Cu^{2+} en AlCl_3 .

4p 15 \square Geef de vergelijkingen van de (zuur-base)reacties volgens Lewis van:

1. Cu^{2+} met ammoniak (coördinatiegetal 4, zie ook Binas 47)

2. AlCl_3 met HCl .

Een hulpmiddel bij het voorspellen van de ligging van lewiszuur-base-evenwichten is het model van de zgn. 'harde en zachte' basen en zuren. Deze hardheid hangt samen met de grootte van de ionen/moleculen en het aantal valentie-elektronen. De hardheid van basen neemt toe in de volgorde:



Zachte lewiszuren zijn positieve ionen van overgangsmetalen.

Harde lewiszuren zijn bijvoorbeeld: H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , $AlCl_3$, Na^+

Volgens deze theorie zijn de meest stabiele deeltjes combinaties van harde zuren en harde basen of combinaties van zachte zuren en zachte basen.

Bij de reactie: $Mg^{2+} + Hg(NH_3)_2^{2+} \rightleftharpoons Mg(NH_3)_2^{2+} + Hg^{2+}$ ligt het evenwicht rechts omdat Mg^{2+} als hard zuur makkelijker koppelt met de vrij harde base ammoniak, dan het zachte Hg^{2+} met ammoniak.

Als men aan een oplossing van Cu^{2+} -ionen in water ammoniak toevoegt, ontstaat uit het lichtblauwe gehydrateerde koperion het donkerblauwe koper(II)tetrammine-ion.

3p 16 Verklaar de ligging van dit evenwicht. Doe dit door de stabiliteit van het gehydrateerde koper(II)ion te vergelijken met die van het koper(II)tetrammine-ion.

3p 17 Leg uit naar welke kant het evenwicht van de reactie $Al(H_2O)_6^{3+} + 6 NH_3 \rightleftharpoons Al(NH_3)_6^{3+} + 6 H_2O$ ligt.

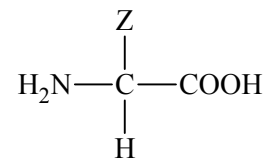


Enzym: het actieve centrum (de pocket)

totaal 31 punten

Van 20 α -aminozuren die bij de synthese van eiwitten een rol spelen staan in BINAS-tabel 67 C1 de structuurformules met bijbehorend

3-lettersymbool. Deze α -aminozuren hebben vrijwel allemaal dezelfde grondvorm, zoals in de formule hiernaast. Hierin stelt Z de zijketen voor, die in elk aminozuur anders is.



α -Aminozuren kunnen onderling reageren tot peptiden onder afsplitsing van watermoleculen. Peptiden kunnen eveneens worden weergegeven met de 3-lettersymbolen van de aminozuren. Wanneer daarin ook de vrije zure en basische groepen zijn aangegeven spreekt men van 'uitgebreide 3-letternotatie'. Zo kan een dipeptide van alanine en valine in de uitgebreide 3-letternotatie als volgt worden weergegeven: $H_2N-Ala-Val-COOH$.

3p 18 Geef de structuurformule van het dipeptide $H_2N-Ala-Val-COOH$.

Eiwitten bestaan uit ketens van aaneengekoppelde aminozuren. Veel eiwitten hebben een katalytische werking. Zulke eiwitten noemt men enzymen. In moleculen van eiwitten komen zure en basische groepen voor. Behalve aan het begin en aan het eind van de keten zitten zulke groepen ook in de zijketens van aminozuureenheden. Afhankelijk van de pH van de oplossing bevinden deze groepen zich overwegend in de zure of in de basische vorm. En bij sommige pH-waarden komen de zure en de basische vorm van zo'n groep in gelijke mate voor.

Voor zuur-basekoppels (HB/B^-) geldt dat als $pH = pK_z$ dan $[HB] = [B^-]$.

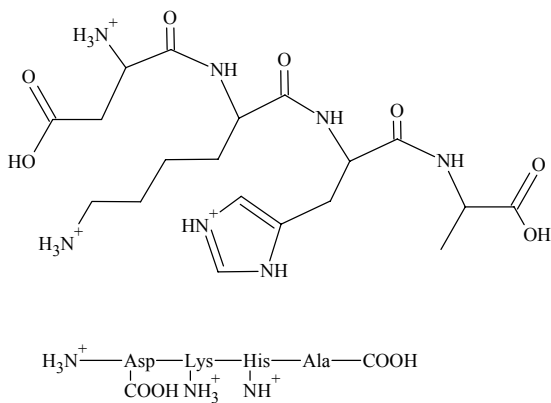
2p 19 Toon dit aan.

Uit bovenstaande relatie volgt dat bij $pH < pK_z$ het zuur-basekoppel overwegend in de zure vorm voorkomt. In een in water opgelost eiwitmolecuul zijn vrijwel altijd ladingen aanwezig. Deze ladingen zijn in hoge mate bepalend voor de structuur van de eiwitten en voor de werking van een eiwit als enzym. Die ladingen kunnen in een eiwitmolecuul alleen positief zijn, zowel positief als negatief of alleen negatief. Dit is dus afhankelijk van de pH van de oplossing en van de pK_z -waarden van de groepen.

In tabel 1 zijn de pK_z -waarden bij 25 °C van de zure groepen in een aantal aminozuren opgenomen. Je mag aannemen dat deze pK_z -waarden in een eiwit dezelfde zijn als in de afzonderlijke aminozuren.

Als model voor een eiwit nemen we in het vervolg van deze opgave het tetrapeptide

Asp-Lys-His-Ala. In figuur 1 is de structuurformule van dit tetrapeptide, zoals dat in een bepaald pH-gebied overwegend voorkomt, weergegeven, alsmede de uitgebreide 3-letternotatie ervan.



figuur 1

tabel 1

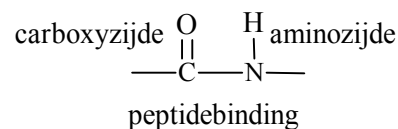
aminozuur	pK _z α-COOH	pK _z α-NH ₃ ⁺	pK _z zijketen
alanine	2,3	9,9	
glycine	2,4	9,8	
fenylalanine	1,8	9,1	
serine	2,1	9,2	
valine	2,3	9,6	
asparaginezuur	2,0	10,0	3,9
glutaminezuur	2,2	9,7	4,3
histidine	1,8	9,2	6,0
cysteïne	1,8	10,8	8,3
tyrosine	2,2	9,1	10,9
lysine	2,2	9,2	10,8
arginine	1,8	9,0	12,5

5p 20 ○ Leg uit in welk pH-gebied dit tetrapeptide overwegend voorkomt in de vorm zoals in figuur 1 is weergegeven.

Bij pH = 8,0 hebben de moleculen van dit tetrapeptide gemiddeld nettolading 0.

5p 21 ○ Leg uit dat dit in overeenstemming is met de gegevens uit tabel 1.

Een zeer kenmerkende binding in een eiwit is de peptidebinding. Aan een peptidebinding kunnen twee kanten worden onderscheiden: de carboxyzijde en de aminozijde - zie de tekening hiernaast.



Het enzym trypsine katalyseert specifiek de hydrolyse aan de carboxyzijde van peptidebindingen waarbij de aminozuren arginine en lysine zijn betrokken. Dat komt doordat de lange, geladen zijketens van deze twee aminozuren uitstekend passen in een 'holte' (pocket), gevormd door de eiwitketen van dit enzym. Als zo'n zijketen eenmaal in die pocket zit, ligt de peptidebinding aan de carboxyzijde van het aminozuur precies goed ten opzichte van het katalytisch actieve centrum van het enzym.

Bovenaanstaand tetrapeptide wordt gehydrolyseerd onder invloed van trypsine.

4p 22 ○ Geef van de hydrolyseproducten de uitgebreide 3-letternotatie. Neem aan dat alle zure en basische groepen ongeladen zijn.

Invloed van de pH op het verloop van de elektroforese.

Een oplossing met deze hydrolyseproducten wordt voor nadere analyse met behulp van een glascapillair aangestipt midden op een dunne-laagplaatje. Over de uiteinden van dit plaatje zet men een potentiaalverschil. Hierdoor worden de hydrolyseproducten gescheiden op grond van verschil in totaallading (elektroforese). Hoe groter dit verschil, des te beter verloopt de scheiding.

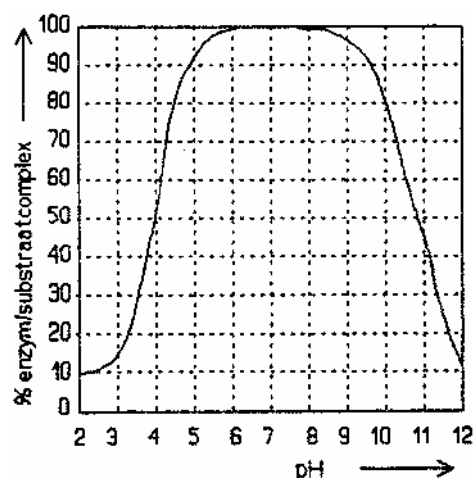
3p 23 ○ Leg met behulp van tabel 1 uit bij welke pH de scheiding van de hydrolyseproducten beter verloopt: bij pH = 5,0 of bij pH = 7,0?

De pH van de oplossing heeft een sterke invloed op de binding tussen een enzym en het substraat en op de katalytische activiteit van het enzym. In bijgaande grafieken zijn deze invloeden weergegeven.

Invloed van de pH op de enzym-substraatbinding.

Voor een goede werking van een enzym is het noodzakelijk dat het gebonden wordt aan zijn substraat (de stof die de katalytische reactie ondergaat). Hierbij ontstaat een enzym-substraatcomplex.

In grafiek 1 staat de hoeveelheid enzym-substraatcomplex (van het enzym trypsine met het bovengenoemde tetrapeptide) uitgezet (als percentage van de totale hoeveelheid enzym) tegen de pH.



grafiek 1

3p 24 ○ Geef een kwalitatieve verklaring voor het verloop van grafiek 1 aan de hand van bedoelde pocketbinding.

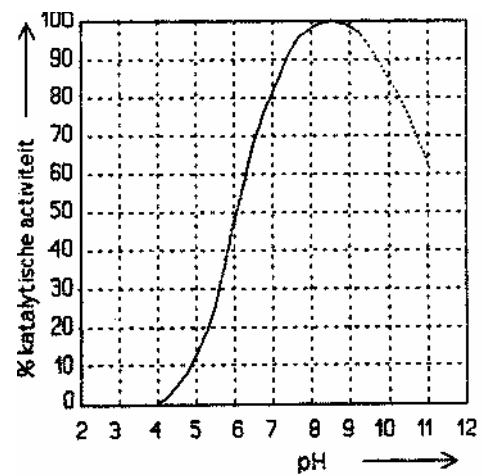
- 2p 25 ○ Maak aan de hand van grafiek 1 en de pK_z -tabel duidelijk dat de pocketbinding in het trypsine-tetrapeptidecomplex gevormd wordt tussen
- de zijketen van het lysineresidu in het tetrapeptide (het substraat) en
 - de zijketen van een asparaginezuuresidu in trypsine (het enzym).

Invloed van de pH op de katalytische activiteit.

Een zuur-basekoppel in een zijketen van een aminozuur dat ligt in het actieve centrum van een enzym, zorgt voor de katalytische activiteit.

In grafiek 2 staat het percentage van de enzymmoleculen die katalytisch actief zijn uitgezet tegen de pH.

- 2p 26 ○ Beredeneer aan de hand van grafiek 2 of dit katalytisch actieve zuur-basekoppel in de zure of de basische vorm zit.
- 2p 27 ○ Ga aan de hand van grafiek 2 en de pK_z -tabel na, welk aminozuur in het actieve centrum van trypsine betrokken zou kunnen zijn bij deze hydrolysereactie.



grafiek 2